

学科综述

金刚石 n 型掺杂的研究进展

韩佳宁,赵庆勋*,辛红丽,文钦若

(河北大学 物理科学与技术学院,河北 保定 071002)

摘 要:对金刚石 n 型掺杂工艺中的施主元素的类型、机理及所使用的基底材料和方法进行了综合评述,并对 I 族元素(Li, Na), V 族元素(N, P), VI 族元素(O, S)等施主元素掺杂后的性能进行了比较.分析表明:采用 CVD 法,掺入硫杂质应是较理想的掺杂方式.

关键词:掺杂; n 型半导体; 金刚石

中图分类号: O 474

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 1565(2002)01 - 0087 - 05

金刚石作为半导体材料与 Si, GaAs, SiC 等相比,具有宽禁带(5.45 eV)、高击穿电压($3.5 \times 10^{-6} \text{ Vcm}^{-1}$)、高电子饱和漂移速度($2.5 \times 10^7 \text{ cms}^{-1}$)、高空穴迁移率($1800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、高电子迁移率($1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、低介电常数(5.66)等优异性质.利用金刚石制备的半导体器件可在 600 °C 的高温条件下正常工作,作为耐强辐射器件可在宇宙飞船和原子能反应堆等强辐射环境中工作,因此廉价地研制金刚石类半导体器件是人们探索并希望获得成功的重要研究方向.因天然金刚石较为昂贵,不适于制备器件;而高温高压下合成的金刚石不利于在大规模集成电路中应用,因此金刚石的掺杂研究未能广泛开展.1976 年 DarJaguin, Spitsyn 等首次在非金刚石衬底上合成出金刚石薄膜的成功,使得有效、廉价的应用金刚石薄膜制备半导体器件成为可能.经过二三十年的研究^[1],高质量、大面积的金刚石薄膜已能采用化学气相沉积(CVD)技术合成.伴随而来的有关金刚石薄膜的掺杂研究也成为金刚石研究领域的又一新的热点课题.

目前,以硼为杂质的 p 型天然金刚石半导体和用 CVD 法逐层生长的 p 型金刚石薄膜半导体(激活能 0.37 eV, 空穴迁移率 $1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)已能满足器件要求^[2-5],但由于没有制得品质良好的 n 型金刚石半导体,使金刚石半导体电子器件的制造受到限制^[6-16].因此研究金刚石的 n 型掺杂,对于金刚石类半导体器件的研制具有十分重要的意义.有关 n 型掺杂的研究国内尚未见报道,本文综述和分析了目前国外在金刚石 n 型掺杂方面的最新研究进展,对金刚石掺杂工艺的研究具有参考意义.

1 施主元素的类型及机理

目前,在金刚石 n 型掺杂工艺过程中使用的施主元素有: I 族元素(Li, Na); V 族元素(N, P); VI 族元素(O, S).

I 族元素一般属于间隙式掺杂,以此种方式掺入金刚石晶格中的 I 族元素 Li 或 Na, 其最外层有一个自由电子,此电子可以很容易跃迁到导带,从而使掺杂后的金刚石表现出 n 型半导体的特征.但金刚石中碳

收稿日期: 2001 - 10 - 11

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(599091)

作者简介: 韩佳宁(1976 -), 女, 河北肃宁人, 河北大学在读硕士研究生.

* 通讯联系人.



原子排列紧密,这是间隙式掺杂的一个制约因素.

V族元素和 VI族元素一般为替位式掺杂.一个替位式施主原子将占据金刚石中一个碳原子位置.由于施主原子最外层电子数大于 4,因而可以提供电子作为 n 型金刚石半导体的导电电子.值得指出的是:不仅 VI族元素原子可以作为施主元素,它的 +1 价离子也可以作为金刚石中的替位式施主元素.作为替位式施主杂质,它不仅要有与被取代的晶格原子比较相近的尺度,还要有与被替代原子相近的价电子壳层结构^[6].这是选择施主元素的 2 个必须考虑的因素.

2 各族施主元素的掺杂及性能比较

2.1 所选用的实验方法及基底材料的比较

目前采用的掺杂方法有离子注入法和 CVD 法.离子注入法是将施主元素的离子经过加速场加速,直接注入到金刚石的基底材料中.间隙式掺杂一般采用离子注入法来实现^[6].离子注入法所使用的掺杂基底材料有 3 种:1)天然金刚石,由于其价格昂贵,使用这种掺杂基底进行实验研究的并不多;2)高温高压法制得的纯度较高、晶向偏差较小的 IIa 金刚石单晶颗粒^[16];3)高温高压法制得的纯度较低、晶向偏差较大的 I b (100), (111) 金刚石基体表面上同向外延生长的金刚石薄膜^[7].

CVD 法是将含施主元素的物质引入反应室并与生长金刚石的源气体 H_2/CH_4 混合,逐层生长制得掺杂金刚石薄膜.对于替位式掺杂用 CVD 法较容易实现.该方法除可使用上述离子注入法中提到的 3 种基底材料外,还可以使用的掺杂基底材料有:直接用高温高压法制得的 I b 金刚石晶粒^[8,9];Si(100) 面上异向外延生长的 $10\ \mu m$ 左右厚度的金刚石薄膜^[10].目前有关金刚石掺杂的实验研究已证明:金刚石基底材料的质量是制约金刚石掺杂的重要因素;离子注入法比 CVD 法要求金刚石薄膜基底的质量更高.

2.2 掺杂的性能比较

对于 n 型金刚石的掺杂,为满足器件制造的要求,n 型金刚石理想的性能指标为:低激活能、低电阻率和高电子迁移率,同时施主元素应具有尽可能低的结合能.表 1 为各种施主元素激活能、电子迁移率及其结合能的比较.

表 1 不同杂质的参数比较
Tab. 1 Comparison of different donors

杂质		激活能/eV		电子迁移率/ ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	结合能/eV	文献
		理论	实验			
I 族	Li	0.1	0.11 ~ 0.2	—	5.5	11, 12
	Na	0.3	0.13 ~ 0.21	—	15.3	11, 12
V 族	N	1.7	1.7	2000(估算)	3.4	8, 12
	P	0.4	0.6	240	10.4	8, 13, 12
VI族	O	1.8	0.32	40	—	8, 14
	S	0.15(S^0), 0.5(S^+)	0.19 ~ 0.38	597	7.2	8, 7, 15

对于各施主元素的掺

内部出现了低阻的石墨畴,载流子在石墨畴之间的跳跃式导电使金刚石电阻率下降,而不是像在其他 n 型半导体中那样是电活性的施主杂质引起的;限制石墨畴的形成是离子注入法制备 n 型金刚石材料的实验中有待解决的问题.由于 sp^2 键与 sp^3 键之间转化的相变能与实验条件有关^[17],所以通过控制实验条件,有可能达到抑制 sp^3 键向 sp^2 键的转变从而改善采用离子注入法对金刚石掺入 I 族元素的掺杂效果.除用离子注入法外,也有人尝试使用 CVD 法实现 I 族元素的掺杂.最近,Sternschulte 等人用 MPCVD 的方法,以气相 $Li-OC_4H_9$ 为掺杂源,实现了 Li 的金刚石掺杂,但其结果仅显示掺入了 Li,未报道 n 型金刚石半导体特征^[10,18].因此有关 I 族元素金刚石的 n 型掺杂的研究尚有待探索.

2.2.2 V 族元素作为施主杂质

V 族元素作为施主杂质多采用氮和磷.对于氮杂质而言,理论和实验可以证明:在金刚石晶体中氮是深能级杂质,激活能如表 1 所示为 1.7eV ^[19,20].室温下,掺入氮杂质的金刚石晶体不表现 n 型金刚石的特征.因此,现在很少有人再以氮为施主元素掺入金刚石中.目前,人们开始把目光转到磷元素上来^[21].对于磷元素的金刚石掺杂,CVD 法常用的掺杂源有: P_2O_5 , $P(C_2H_5)_3$, PH_3 , $P(C_4H_9)_3$ ^[22-25].但由表 1 可知,以磷作为施主元素的金刚石 n 型薄膜的电子迁移率还非常低,不令人满意^[26-29].这可能是由于施主杂质的浓度较低($3.8 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$)造成的.而造成掺杂浓度低的原因主要为:磷原子的原子尺度较大,很难替换排列紧密的金刚石晶格中的碳原子.Jackson 和 Cao 等人为提高磷在金刚石中的浓度,以 PH_3 和 N_2 的混合气体或 $NH_4H_2PO_4$ 为掺杂源,使磷在金刚石中的浓度提高了 3 个数量级($3 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)^[30-31].但所测结果表明:掺杂后的薄膜的电阻率仍较大,尚不能满足器件要求.这可能是由于磷原子在金刚石中产生团聚现象,降低了磷作为施主杂质的作用.

2.2.3 VI 族元素作为施主杂质

典型的 VI 族施主杂质元素为氧和硫.对于氧元素理论上预言:氧可以作为替位式杂质掺入金刚石晶格.Prins 采用 PACVD 法,实现了金刚石的一价氧离子的 n 型掺杂,掺杂后样品的激活能为 0.32eV ^[16],但该样品中电子浓度和电子迁移率均较低,分别为 $5 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$, $40\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.硫作为施主杂质的研究则刚刚开始,硫的金刚石掺杂也是采用离子注入和 CVD 两种方法,其中 CVD 法目前使用的掺杂源一般为 H_2S .由表 1 中可以看出:硫作为施主元素掺入金刚石,除结合能略高外,是目前最理想的施主元素.Saada 等人理论计算表明: $S^{(0)}$ 的结合能为 7.2eV , S^+ 为 2.5eV , S^{++} 为 -2.2eV ^[8].由此可以看出: S^{++} 掺入金刚石的结合能最低,因而最容易掺入金刚石.所以 S^{++} 可能构成所掺入杂质的主要部分.但 S^{++} 最外层有 4 个电子,不会对 n 型金刚石半导体提供电子.因此控制实验条件抑制 S^{++} 同时提高 $S^{(0)}$ 和 S^+ 的浓度将会进一步提高 n 型掺杂金刚石中的电子迁移率.

3 结束语

综上所述,有关金刚石 n 型掺杂目前一般采用离子注入和 CVD 两种方法.离子注入法由于对金刚石晶格有损伤且其导电机理尚存争议,采用离子注入法进行 n 型掺杂的研究尚有待深入.而 CVD 法逐层生长的掺杂金刚石薄膜对于制作大规模集成电路具有现实意义,因此已成为目前研究的热点.掺杂工艺中基底材料的选择非常重要.离子注入法要求基底材料的质量较严格,IIa 金刚石能满足此要求,且价格较天然金刚石低得多,因此离子注入法多采用高温高压法制得的 IIa 金刚石.CVD 法要求基底材料的质量要低一些.高温高压法制得的 Ib 金刚石基本能满足此要求,且 Ib 金刚石比 IIa 金刚石价格要低,因此目前多使用 Ib 金刚石作为 CVD 法金刚石掺杂的基底材料.而作为功能材料的高品质的金刚石薄膜的掺杂也将成为一个新的研究方向.

适当地选择掺杂源是金刚石掺杂的关键.Li, Na 等 I 族元素的掺杂机理和有效的掺杂方法尚待进一步探讨.作为施主杂质的 V 族元素中的氮和磷相比,磷的各个指标比氮理想.但含磷的物质往往有剧毒(如 P_2O_5 , $P(C_2H_5)_3$, PH_3 等),这就限制了它的广泛应用.作为 VI 族施主杂质,氧和硫相比,硫的各项指标要理想

一些,但电子迁移率还不够高.如何抑制 S^{++} 在金刚石中的浓度并提高 $S^{(0)}$ 和 S^+ 在金刚石中的掺杂浓度是进一步提高其电子迁移率的一个研究方向.分析目前的掺杂研究认为:采用 CVD 的方法,掺入硫杂质应是较理想的掺杂方式,而改进掺杂技术、提高电子迁移率和探索掺杂机理应是目前主要的研究课题.

参 考 文 献:

- [1] MAY P W. Diamond thin films: a 21st - century material[J]. Phil Trans R Soc Lond A, 2000, 358:473 - 495.
- [2] PRINS J F. Activation of boron - dopant atoms in ion - implanted diamond[J]. Phys Rev B, 1988, 38(8):5576 - 5584.
- [3] KIYOTA H, MATSUSHIMA E, SATO K, et al. Electrical properties of B - doped homoepitaxial diamond (001) film[J]. Diamond Relat Mater, 1997, 6:1753 - 1758.
- [4] XIA Y, SEKIGUCHI T, ZHANG W, et al. Effects of hydrogen ion bombardment and boron doping on (001) polycrystalline diamond film[J]. J Cryst Growth, 2000, 213:328 - 333.
- [5] PRINS J F. Fermi - dirac statistics and the nature of the compensating donors in boron - doped diamond layers[J]. Phys Rev B, 1988, 39(6):3764 - 3770.
- [6] 刘恩科,朱秉升. 半导体物理学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1984. 26 - 29.
- [7] HASEGAWA M, TAKEUCHI D, YAMANAKA S, et al. N - type control by Sulfur ion implantation in homoepitaxial diamond films grown by chemical vapor deposition[J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38:L1519 - L1522.
- [8] SAADA D, ADLER J, KALISH R. Sulfur: A potential donor in diamond[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(6):878 - 879.
- [9] SAITO T, KAMETA M, KUSAKABE K, et al. Morphology and semiconducting properties of homoepitaxially grown phosphorus - doped (100) and (111) diamond films by microwave plasma - assisted chemical vapor deposition using triethylphosphine as a dopant source[J]. J Cryst Growth, 1998, 191:723 - 733.
- [10] STEMSCHULTE H, SCHRECK M, STRIZKER B, et al. Control of Lithium - t - Butoxide addition during chemical vapor deposition of Li - doped diamond films by optical emission spectroscopy[J]. Phys Stat Sol (a), 1999, 174:65 - 72.
- [11] PRAWERS S, UZAN - SAVAY C, BRAUNSTEIN G, et al. Can n - type doping of diamond be achieved by Li or Na ion implantation[J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(18):2502 - 2504.
- [12] KAJIHARA S A, ANTONELLI A, BEMHOLE J. Nitrogen and potential n - type dopants in diamond[J]. Phys Rev, Lett 1990, 66(5):2010 - 2013.
- [13] KOIZUMI S, TERAJI T, KANDA H. Phosphorus - doped chemical vapor deposition of diamond[J]. Diamond Relat Mater, 2000, 9:935 - 940.
- [14] PRINS J F. The nature of radiation damage in diamond: activation of oxygen donors[J]. Diamond Relat Mater, 2000, 9:1275 - 1281.
- [15] SAKAGUCHI I, GAMO M N, KIKUCHI Y, et al. Sulfur: A donor dopant for n - type diamond semiconductors[J]. Phys Rev B, 1999, 60(4):R2139 - R2141.
- [16] PRINS J F. N - type semiconducting diamond by means of oxygen - ion implantation[J]. Phys Rev B, 1999, 61(11):7191 - 7194.
- [17] 王季陶. 非平衡定态相图[M]. 北京:科学出版社, 2000. 113 - 120.
- [18] STERSCHULTE H, SCHRECK M, STRITZKER B. Lithium addition during CVD diamond growth: influence on the optical emission of the plasma and properties of the films[J]. Diamond Relat Mater, 2000, 9:1046 - 1050.
- [19] STIEGLER J, BERGMAIER A, MICHLER J, et al. The effect of nitrogen on low temperature growth of diamond films[J]. Thin Solid Films, 1999, 352:29 - 40.
- [20] SHIH C F, LIU K S, LIN I N. Effect of nitrogen doping on the electron field emission properties of chemical vapor deposited diamond films[J]. Diamond Relat Mater, 2000, 9:1591 - 1599.
- [21] KOIZUMI S. Growth and characterization of phosphorus doped n - type diamond thin films[J]. Phys Stat Sol (a), 1999, 172:71 - 78.
- [22] NISHIMORI T, NAKANO K, SAKAMOTO H, et al. N - type high - conductive epitaxial diamond film prepared by gas source molecular beam epitaxy with methane and tri - n - butylphosphine[J]. Appl Phys Lett 1997, 71(7):945 - 947.
- [23] OKANO K, KIYOTA H, IWASAKI T, et al. Synthesis of n - type semiconducting diamond film using diphosphorus pentaox-

www.cnki.net
[24]SAITO T, KAMETA M, KUSAKABE K, et al. Synthesis and electrical properties of phosphorus - doped homoepitaxial diamond (111) by microwave plasma - assisted chemical vapor deposition using triethylphosphine as a dopant source[J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37:L543 - L546.

[25]CAO G Z, GILING L J, ALKEMADE P F A. Growth of phosphorus and nitrogen co - doped diamond films[J]. Diamond Relat Mater, 1995, 4:775 - 779.

[26]KIM H S, SHIM K H, LEE S Y. High - quality epitaxial growth of in situ phosphorus - doped Si films by promoting dispersion of native oxides in α - Si[J]. J Cryst Growth, 2000, 212:423 - 428.

[27]HAENEN K, MEYKENS K, NESLADEK M, et al. Temperature dependent spectroscopic study of the electronic structure of phosphorus in n - type CVD diamond films[J]. Diamond Relat Mater, 2000, 9:952 - 955.

[28]BOHR S, HAUBNER R, LUX B. Influence of phosphorus addition on diamond CVD[J]. Diamond Relat Mater, 1995, 4:133 - 144.

[29]GHEERAERT E, KOIZUMI S, TERAJ T, et al. Electronic states of phosphorus in diamond[J]. Diamond Relat Mater, 2000, 9:948 - 951.

[30]JACKSON K, PEDERSON M R, HARRISON J G. Donor levels and impurity - atom relaxation in nitrogen - and phosphorus - doped diamond[J]. Phys Rev B, 1990, 41(18):12641 - 12649.

[31]CAO G Z, DRIESSEN F A J M, BAUHUIS G J, et al. Homoepitaxial diamond films codoped with phosphorus and nitrogen by chemical - vapor deposition[J]. J Appl Phys, 1995, 78(5):3125 - 3131.

Investigation of n - type Doping of Diamond

HAN Jia - ning, ZHAO Qing - xun, XIN Hong - li, WEN Qin - ruo

(College of Physics Science and Tecknology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: The types of donors, their mechanisms, the substrates used, the methods and the progresses of each donors in n type doping of diamond are reviewed. The studies of each donor properties (group I :Li, Na; group V :N, P; group VI:O, S) suggest that doping Sulfur using CVD technique is an optimum way to obtain n type diamond.

Key words: doping ; n - type semiconductor ; diamond

(责任编辑:孟素兰)